

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 4. 2004

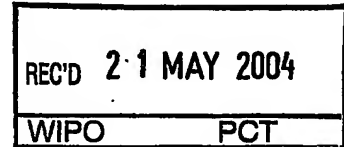
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 2 3 2 7 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 2 3 2 7 4 ]

出      願      人                      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

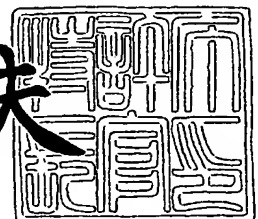


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    2 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155714

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L101/02  
H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 小野寺 徹

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 佐々木 繁

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

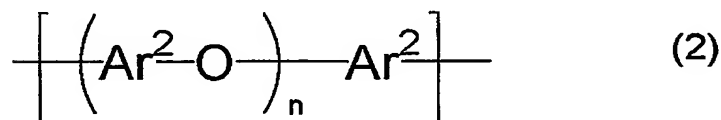
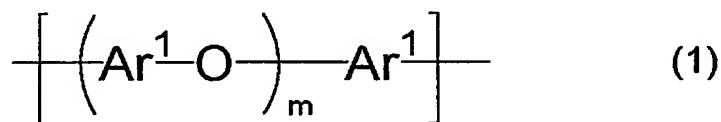
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子、その中間体及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン交換容量が  $0.1 \text{ meq/g}$  以上であって、芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基が導入された構造を有し、該芳香族ポリエーテル系超高分子が下式 (1)、(2)



(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は独立に芳香族の 2 価の基を表す。 $m$ 、 $n$  は繰返し数を表し、 $m$ 、 $n$  は独立に 10 以上の数値を表す。複数の  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ異なっても良い。)

から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有し、式 (1) の構造単位の数  $a$  と式 (2) の構造単位の数  $b$  の和は 2 以上であることを特徴とする芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子。

【請求項 2】

酸基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子。

【請求項 3】

請求項 1 記載の式 (1)、(2) から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有し、式 (1) の構造単位数  $a$  と式 (2) の構造単位数  $b$  の和は 2 以上である芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基を導入することを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子の製造方法。

【請求項 4】

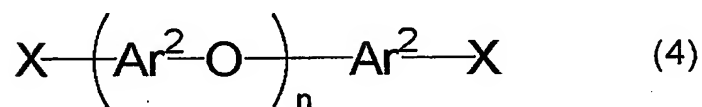
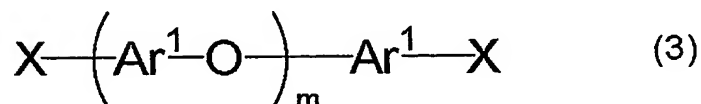
酸基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項 3 記載の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 記載の式 (1)、(2) から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有し、式 (1) の構造単位の数 a と式 (2) の構造単位の数 b の和は 2 以上であることを特徴とする芳香族ポリエーテル系超高分子。

## 【請求項 6】

ゼロ価遷移金属錯体の共存下、下式 (3)、(4)



(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $m$ 、 $n$  は前記と同じ意味を表す。X は、縮合反応時に脱離する基を表し、複数の X は異なる種類であっても良い。)

から選ばれる少なくとも 1 種の高分子を縮合反応により重合することを特徴とする請求項 5 記載の芳香族ポリエーテル系超高分子の製造方法。

## 【請求項 7】

X が、クロロ、ブロモ、ヨード、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、またはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基であることを特徴とする請求項 6 に記載の芳香族ポリエーテル系超高分子量高分子の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 記載の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子を有効成分とする高分子電解質。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜。

## 【請求項 10】

請求項 9 記載の高分子電解質膜を用いてなる燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子、その中間体、それらの製造方法及びその用途に関するものである。

**【0002】****【従来の技術、発明が解決しようとする課題】**

一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として、イオン伝導性を有する高分子からなる高分子電解質が用いられている。例えば、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロスルホン酸系の材料が、燃料電池に用いた場合の特性に優れることから従来主に使用されてきている。しかしながらこの材料は非常に高価であること、耐熱性が低いこと、フィルム強度が低く何らかの補強をしないと実用的でないことなどの問題が指摘されている。

**【0003】**

こうした状況において、上記イオン伝導性高分子に替わり得る安価な高分子の開発が近年活発化してきている。なかでも耐熱性に優れフィルム強度の高い芳香族ポリエーテルにスルホン酸基等の酸基を導入した形の高分子、すなわち主鎖が芳香族系であって、この主鎖にスルホン酸基等の酸基が直接結合した芳香族系高分子が有望視されている。例えば、スルホン化ポリエーテルケトン系（特許文献1）、スルホン化ポリエーテルスルホン系（特許文献2，3）等の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性高分子が提案されている。

しかしながら、上記のような芳香族ポリエーテル系イオン伝導性高分子のフィルム強度は、パーフルオロスルホン酸系の材料よりは向上するものの、燃料電池等の電解質膜として用いた場合、十分満足し得るものではなく、この点の改良がなされた電解質の開発が望まれていた。

**【0004】****【特許文献1】**

特表平11-502249号公報

**【特許文献2】**

特開平10-45913号公報

## 【特許文献 3】

特開平 10-21943 号公報

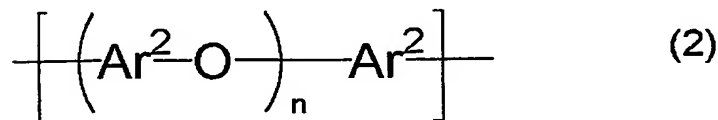
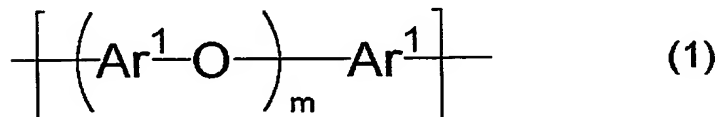
## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、機械的強度の改良された芳香族ポリエーテル系イオン伝導性の高分子を提供すべく鋭意検討を重ねた結果、高分子の末端基を利用する縮合反応すなわち末端基としてハロゲン等を有する芳香族ポリエーテル系高分子同士をカップリングすることにより更に高分子量化が図れ、超高分子量の芳香族ポリエーテルが得られることを見出すとともに、この芳香族ポリエーテル系超高分子にスルホン酸基等を導入した形のイオン伝導性超高分子が優れたフィルム強度を有する電解質膜となり得ることを見出し、さらに種々の検討を加え、本発明を完成した。

## 【0006】

すなわち本発明は、イオン交換容量が  $0.1 \text{ meq/g}$  以上であって、芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基が導入された構造を有し、該芳香族ポリエーテル系超高分子が下式 (1)、(2)



(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は独立に芳香族の 2 価の基を表す。 $m$ 、 $n$  は繰返し数を表し、 $m$ 、 $n$  は独立に 10 以上の数値を表す。複数の  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ異なっても良い。)

から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有し、式 (1) の構造単位数  $a$  と式 (2) の構造単位数  $b$  の和は 2 以上であることを特徴とする芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子、その中間体、それらの製造方法及びその用途を提供するものである。

## 【0007】

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子におけるイオン交換容量は、 $0.1\text{ meq/g}$ 以上であるが、好ましくは $0.1\sim 4\text{ meq/g}$ 程度、より好ましくは $0.8\sim 2.5\text{ meq/g}$ 程度である。燃料電池用の高分子電解質として用いた場合、イオン交換容量が小さすぎるとプロトン伝導性が低くなり電解質としての機能が不十分となることがある。また大き過ぎると耐水性不良となることがあるので好ましくない。

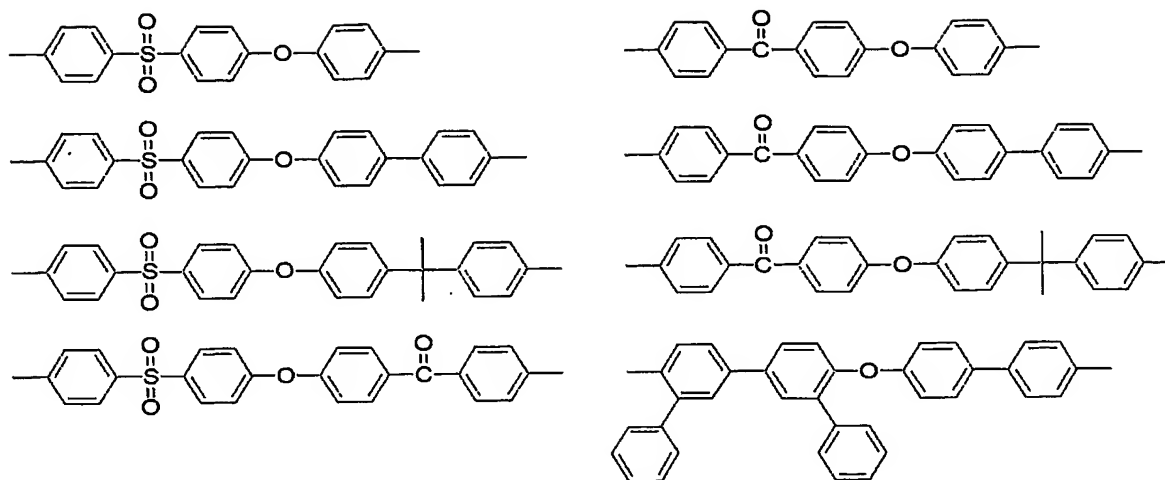
**【0008】**

また本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子は、芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基が導入された構造を有し、該芳香族ポリエーテル系超高分子は上記式(1)、(2)から選ばれる少なくとも1種の構造単位を含有し、式(1)の構造単位数aと式(2)の構造単位数bの和は2以上である。

ここで、式(1)、(2)における $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は独立に芳香族の2価の基を表が、かかる芳香族の2価の基の代表例としては、例えば、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、1,2-フェニレン、2-フェニル-1,4-フェニレン、2-フェノキシ-1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、2,3-ナフチレン、1,5-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,7-ナフチレン、ビフェニル-4,4'-ジイル、ビフェニル-3,3'-ジイル、ビフェニル-3,4'-ジイル、3,3'-ジフェニルビフェニル-4,4'-ジイル、3,3'-ジフェノキシビフェニル-4,4'-ジイル、2,2'-ジフェニルプロパン-4',4''-ジイル、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイル、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル、次に示すエーテル結合を有する2価の基などが挙げられる。



## 【0009】



これらの芳香族の2価の基は、置換基を有していても良く、その置換基としては、後述の縮合反応を阻害しないものが好ましく、例えば、炭素数1～6のアルキル、炭素数1～6のアルコキシ、フェニル、フェノキシなどが例示される。とりわけ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、フェニル、フェノキシ等が好ましい。これら置換基の置換位置は特に限定されない。

また複数の $Ar^1$ 、 $Ar^2$ はそれぞれ異なっても良い。

## 【0010】

繰返し数を表す $m$ 、 $n$ は、独立に10以上の数値を表すが、好ましくは20～250程度、さらに好ましくは50～200程度の数値である。複数の $m$ 、 $n$ はそれぞれ異なっても良い。

また、式(1)の構造単位の数 $a$ と式(2)の構造単位の数 $b$ の和は2以上であるが、好ましくは3～10程度である。

酸基としては、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、スルホニルイミド基、ホスホン酸基などが例示される。燃料電池等の高分子電解質として用いる場合はスルホン酸基、スルホニルイミド基が好ましい。

ポリスチレン換算の数平均分子量は、式(1)及び式(2)の構造単位においてはそれぞれ通常2000～100000程度、好ましくは5000～80000程度であり、芳香族ポリエーテル系超高分子においては、通常100000程度以上、好ましくは150000以上、より好ましくは200000～400000

00程度である。

#### 【0011】

本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子は、上記のような芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基が導入された構造を有するものであれば良く、その製造方法は特に限定はないが、例えば、上記のような芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基を導入することにより製造し得る。

ここで酸基の導入方法としては、公知の方法を用いることができる。例えばスルホン酸基を導入する場合は、芳香族ポリエーテル系超高分子を濃硫酸に分散または溶解させ、必要に応じて加熱したり、発煙硫酸を加える等の方法を使用し得る（例えば、前記特許文献2、3、など）。

また、カルボン酸基を導入する場合は、例えば公知の方法（例えば、特開2002-241493、Polymer, 1989, Vol.30, June, 1137-1142. など）を用いてブロモ化した後、Grignard反応を使って二酸化炭素の作用によりカルボン酸基を導入する方法や、Friedel-Crafts反応など公知の方法を用いてアシル基やアルキル基を導入した後、公知の酸化反応でこれをカルボン酸基に変換するなどの方法を使用し得る。

#### 【0012】

スルホニルイミド基を導入する場合は、例えば前記の方法で導入したスルホン酸基を塩化チオニルなどを作用させてスルホニルクロリドなどのスルホニルハライド基とするか、芳香族ポリエーテル系超高分子を必要に応じ有機溶媒中、クロロ硫酸を作用させてスルホニルクロリド基を導入した後、メタンスルホニルアミドやベンゼンスルホニルアミドなどのスルホニルアミド化合物を、必要に応じ脱酸剤の共存下作用させ、スルホニルイミド基を導入するなどの方法を使用し得る。

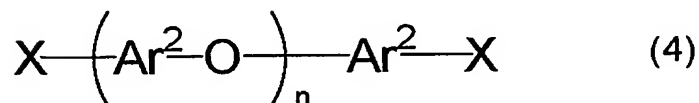
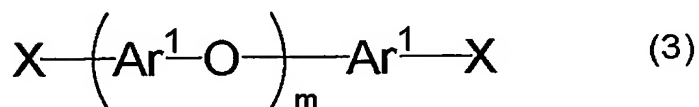
また、ホスホン酸基を導入する場合は、例えば公知の方法に準じてブロモ基を導入した後、塩化ニッケルなどのニッケル化合物の共存下、亜リン酸トリアルキルを作用させてホスホン酸ジエステル基を導入し、これを公知の方法で加水分解する方法（例えば、Chem. Ber., 103, 2428-2436. (1970). など）、ルイス酸触媒の共存下、Friedel-Crafts反応で三塩化リンや五塩化リンなどを用いてC-P結

合を形成させ、続いて必要に応じ酸化及び加水分解してホスホン酸基とする方法、高温でリン酸無水物を作用させる方法（例えば、J. Amer. Chem. Soc., 76, 1045-1051. (1954). など）などのホスホン酸基を導入する方法を使用し得る。

### 【0013】

次に、芳香族ポリエーテル系超高分子の製造方法について説明する。

芳香族ポリエーテル系超高分子は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下、下式（3）、（4）



（式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ意味を表す。 $X$ は、縮合反応時に脱離する基を表し、複数の $X$ は異なる種類であっても良い。）

から選ばれる少なくとも1種の高分子を縮合反応により重合することにより製造し得る。

### 【0014】

ここで、 $X$ は縮合反応時に脱離する基を表すが、その具体例としては、クロル、ブロム、ヨウ素などのハロゲン、また、 $p$ -トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基などのスルホン酸エステル基などが挙げられる。

### 【0015】

また高分子の縮合反応による重合は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下を実施されるが、かかるゼロ価遷移金属錯体としては、例えばゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体等が挙げられる。なかでもゼロ価ニッケル錯体が好ましく使用される。

ここで、ゼロ価パラジウム錯体としては、例えばパラジウム（0）テトラキス（トリフェニルホスフィン）等があげられる。

またゼロ価ニッケル錯体としては、例えばニッケル（0）ビス（シクロオクタジ

エン)、ニッケル(0)(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)、ニッケル(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)等が挙げられる。なかでもニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)が好ましく使用される。

ゼロ価遷移金属錯体は、前記式(3)、(4)で示される総モル数に対して通常0.1~5モル倍程度、好ましくは、1~3モル倍程度使用される。

#### 【0016】

縮合反応においては、さらに配位子を共存させることが好ましく、かかる配位子としては、例えば2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子、トリフェニルホスフィン、トリトルイルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが挙げられる。なかでも含窒素配位子が好ましく、2,2'-ビピリジルが特に好ましい。

また配位子を共存させる場合は、ゼロ価遷移金属錯体に対して、通常、金属原子基準で、0.2~2モル比程度、好ましくは1~1.5モル比程度使用される。

#### 【0017】

縮合反応は、通常、溶媒存在下に実施される。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒。ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒。N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒が挙げられる。これらは2種以上を混合して用いることもできる。なかでもトルエン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びこれら2種以上の混合物が好ましく用いられる。

溶媒は、モノマーすなわち前記高分子に対して、通常5~500重量倍、好ましくは20~100倍程度使用される。

また縮合温度は、通常0~250℃の範囲であり、好ましくは、10~100℃程度であり、縮合時間は、通常0.5~24時間程度である。

#### 【0018】

生成する芳香族ポリエーテル系超高分子としては、式(3)、(4)における  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  が同一の場合には、例えば式(3)で表されるポリマーの単純な再延長ポリマーが得られ、一方異なる場合には、式(3)で表されるポリマーと式(4)で表されるポリマーとのブロック共重合体を得られることになる。

通常、縮合系ブロック共重合体の製法においては、各ブロックの組成比を調節するためには、各ブロック前駆体ポリマーの分子量を制御し、反応性末端基の当量を正確に調整する必要があるが、本製造法によれば、仕込み重量比を制御するだけで好ましい組成のブロック共重合体を合成することができる。

#### 【0019】

縮合反応により生成した芳香族ポリエーテル系超高分子の反応混合物からの取り出しは、常法が適用できる。例えば、貧溶媒を加えるなどしてポリマーを析出させ、濾別などにより目的物を取り出すことができる。また必要に応じて、更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿などの通常の精製方法により精製することもできる。

また、芳香族ポリエーテル系超高分子の重合度、ポリマーの構造の解析等は、GPC測定、NMR測定などの通常の手段で行うことができる。

#### 【0020】

かくして芳香族ポリエーテル系超高分子が得られる。その重合度は  $(m \times a + n \times b)$  で表されるが、本発明によれば、従来の通常の方法では製造することができない極めて高い分子量を有する高分子、例えば重合度500以上のものを製造し得る。

ポリスチレン換算の数平均分子量は、通常100000程度以上、好ましくは150000以上、より好ましくは200000～400000程度である。

#### 【0021】

次に、本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子を燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する場合について説明する。

この場合は、通常フィルムの形態で使用されるが、フィルムへ転化する方法に特に制限はなく、例えば溶液状態より製膜する方法(溶液キャスト法)が好ましく使用される。

具体的には、共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板等の基盤上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、共重合体を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等がポリマーの溶解性が高く好ましい。

#### 【0022】

フィルムの厚みは、特に制限はないが10～300  $\mu\text{m}$ が好ましく、15～100  $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。10  $\mu\text{m}$ より薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、300  $\mu\text{m}$ より厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が低下する傾向にある。膜厚は溶液の濃度および基板上への塗布厚により制御できる。

#### 【0023】

またフィルムの各種物性改良を目的として、高分子の分野に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子に添加することができる。また、同一溶剤に混合共キャストする方法により、他のポリマーを本発明の共重合体と複合アロイ化することも可能である。

燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

#### 【0024】

また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシートに含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

#### 【0025】

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子からなるフィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。また、本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子を触媒層のイオン伝導成分として使用することも可能である。即ち、本発明の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子は、燃料電池に用いられる高分子電解質膜－電極接合体の電解質膜としても、触媒層のイオン伝導成分としても使用できる。両方に用いて高分子電解質膜－電極接合体を得ることもできる。

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金または白金合金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。

#### 【0026】

集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

このようにして製造された本発明の燃料電池は、燃料として水素ガス、改質水

素ガス、メタノールを用いる各種の形式で使用可能である。

### 【0027】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

例中の分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) である。

なお、フィルムの機械的特性は下記の方法により測定した。

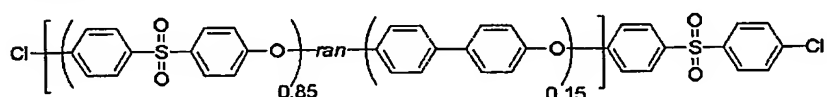
芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子等をDMAcに溶解し、10wt%になるように調整した後、これをガラス基盤上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜し、次いでダンベル社製ダンベルカッターSDMK-1223にて試験片を打ち抜き、室温、50%相対湿度下、試験速度10mm/minでの破断伸びを測定した。

### 【0028】

#### 実施例1

##### <芳香族ポリエーテル系超高分子 a-1 の製造>

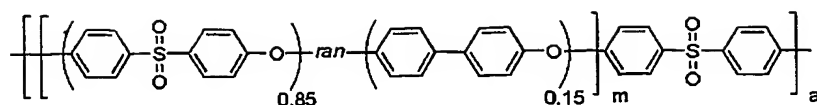
アルゴン雰囲気下、下記ポリエーテルスルホン共重合体（ランダム共重合体の各繰返し単位における添え字の0.85、0.15はmol%を表す）



（特開平10-21943号公報実施例3に記載の方法に準拠して製造。 $M_n = 5.50 \times 10^4$ ）20gと、2,2'-ビピリリジル0.468g（3.00mmol）をDMAc800mLに溶解し、30分間アルゴンガスのバブリングを実施、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$  0.824g（3.00mmol）を加えて80℃まで昇温し、同温度で8時間保温攪拌した後放冷した。次いで反応混合物を4N塩酸500mLに注ぎ、生じた白色沈殿をろ過、通常の方法で再沈精製を行い、下記芳香族ポリエーテル系超高分子 a-1 を得た。超高分子は定量的に回収された。得られた超高分子の分子量を測定したところ、 $M_n = 2.20 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.93 \times 10^5$ （GPC、ポリスチレン標準）であり、約4倍に延長され



た。

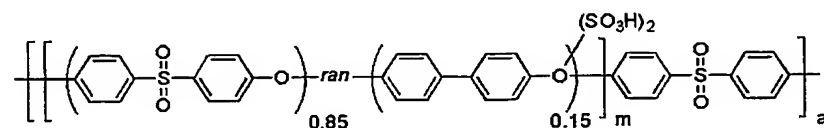


【0029】

## 実施例 2

### <芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子 b-1 の製造>

10 g の上記芳香族ポリエーテル系超高分子 a-1 を濃硫酸 80 g に溶解させ室温にて 48 時間スルホ化を行い、常法で精製し、下記に示す芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子 b-1 を得た。このもののイオン交換容量は、1.15 meq/g であった。また破断伸びは 25 % であった。

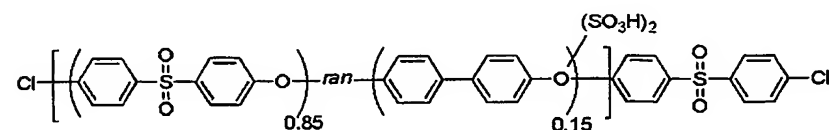


【0030】

## 比較例 1

### <芳香族ポリエーテル系イオン伝導性高分子 b'-1 の製造>

芳香族ポリエーテル系超高分子 1 の代りに、実施例 1 で用いたと同じポリエーテルスルホン共重合体 5 g を用いる以外は実施例 2 に準拠して、スルホン化、精製することにより、下記に示す芳香族ポリエーテル系イオン伝導性高分子 b'-1 を得た。このもののイオン交換容量は、1.10 meq/g であった。また破断伸びは 7 % であった。

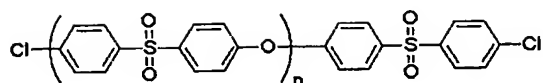


【0031】

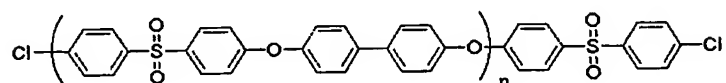
## 実施例 3

### <芳香族ポリエーテル系超高分子 a-2 の製造>

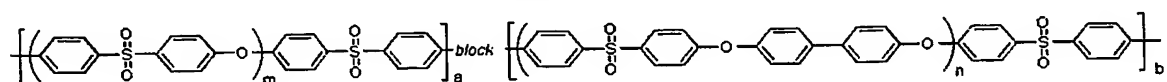
アルゴン雰囲気下、末端クロロ型である下記ポリエーテルスルホン



(住友化学工業製スミカエクセル PES 5200P、 $M_n = 5.44 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.23 \times 10^5$ :GPC、ポリスチレン標準) 2.5 g、下記ポリエーテルスルホン共重合体



(特開 2002-220469 号公報の実施例 1 に記載の方法に準拠して製造した。 $M_n = 3.16 \times 10^4$ 、 $M_w = 8.68 \times 10^4$ ) 2.50 g、2,2'-ビピリリジル 0.117 g (0.75 mmol) を DMAc 200 mL に溶解し、30 分間アルゴンガスのバブリングを実施、Ni(COD)<sub>2</sub> 0.206 g (0.75 mmol) を加えて 80℃ まで昇温し、同温度で 6 時間保温攪拌した後放冷した。次いで反応混合物を 4 規定塩酸 500 mL に注ぎ、生じた白色沈殿をろ過、常法により再沈精製を行い、下記芳香族ポリエーテル系超高分子 a-2 を得た。反応は定量的に進行した。 $M_n = 1.89 \times 10^6$ 、 $M_w = 2.17 \times 10^6$  (GPC、ポリスチレン標準) であった。

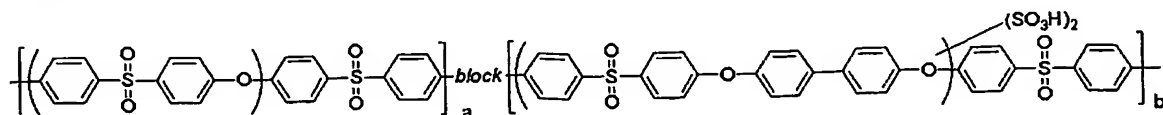


### 【0032】

#### 実施例 4

#### <芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子 b-2 の製造>

上記芳香族ポリエーテル系超高分子 a-2 を 5 g 用いる以外は実施例 2 に準拠して、スルホン化、精製することにより、下記に示す芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子 b-2 を得た。このもののイオン交換容量は、1.77 meq/g であった。



### 【0033】

#### 実施例 5

### <芳香族ポリエーテル系超高分子 a-3 の製造>

アルゴン雰囲気下、末端クロロ型である実施例 3 で用いたと同じポリエーテルスルホン（住友化学工業製スミカエクセル PES 5200P）5 g と、2, 2'-ビピリジル 0.172 g（1.10 mmol）と、トルエン 15 ml を DMSO 100 mL に溶解し、バス温 150℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を除去した。放冷後、Ni(COD)<sub>2</sub> 0.382 g（1.39 mmol）を加えて加熱し、60℃ で 3 時間、続いて 80℃ で 4 時間保温攪拌した後、放冷した。反応混合物を水に注ぎ析出物を 10% 塩酸、続いて水で洗浄した後、乾燥した。

得られた芳香族ポリエーテル系超高分子 a-3 の分子量を測定したところ、 $M_n = 1.40 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.33 \times 10^5$ （GPC、ポリスチレン標準）であり、約 3 倍に延長されていた。

### 【0034】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、高分子の末端基を利用する縮合反応すなわち末端基としてハロゲン等を有する芳香族ポリエーテル系高分子同士をカップリングすることにより更に高分子量化が図れ、超高分子量の芳香族ポリエーテルが容易に製造し得る。またこの芳香族ポリエーテル系超高分子にスルホン酸基等の酸基を導入した形の芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子は、優れた機械的強度を有する電解質膜となり得る。

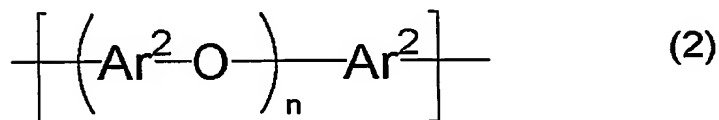
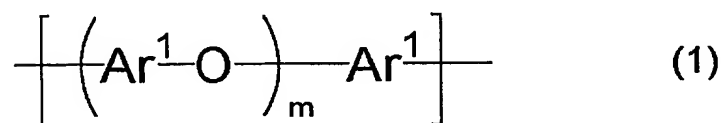
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

機械的強度の改良された芳香族ポリエーテル系イオン伝導性の高分子膜を提供する。

【解決手段】 イオン交換容量が  $0.1 \text{ meq/g}$  以上であって、芳香族ポリエーテル系超高分子に酸基が導入された構造を有し、該芳香族ポリエーテル系超高分子が下式 (1)、(2)



(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は独立に芳香族の 2 価の基を表す。 $m$ 、 $n$  は繰返し数を表し、 $m$ 、 $n$  は独立に 10 以上の数値を表す。複数の  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ異なっても良い。)

から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有し、式 (1) の構造単位の数  $a$  と式 (2) の構造単位の数  $b$  の和は 2 以上であることを特徴とする芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 3 2 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社